

Направленный синтез терпенофенолов

Федорова И.В.,* Чукичева И.Ю.

Институт химии Коми научного центра Уральского отделения РАН, Россия, 167982, Сыктывкар, ул. Первомайская, 48, тел/факс: (8212)21 84 77. E-mail: fedorova-iv@chemi.komisc.ru

В представленной работе показан направленный синтез терпенофенолов с использованием гетерогенных кислотных катализаторов.

Введение

Пространственно-замещенные фенолы пользуются большим спросом в промышленности как антиоксиданты для каучуков, полимеров, пищевых продуктов. Поэтому интерес к синтезу экранированных фенолов с использованием эффективных катализаторов не ослабевает.

Алкилароматические соединения являются результатом алкилирования – одной из ключевых реакций органического синтеза. Селективность образования целевого продукта – важный момент при проведении алкилирования. Состав продуктов реакции в значительной степени определяют условия алкилирования и особенности применяемых катализаторов. Как известно, высокой селективностью в реакции *орто*-алкилирования фенолов обладают некоторые алюмоорганические гомогенные катализаторы, в частности алкоксиды алюминия^{1,2}.

Требования экологичности и технологичности промышленных процессов способствуют разработке твердых кислотных катализаторов: цеолитов, катионообменных смол, микрофильтров, катализаторов на основе глины. Данные катализаторы являются экологически безопасными вследствие отсутствия сброса жидких отходов, кроме того нет проблемы отделения продукта от катализатора.

Разработка селективных методов получения терпенофенолов приобретает особую актуальность. Так как многие реакции с участием бициклических монотерпеноидов протекают как тандемные, т.е. одновременно с основной реакцией происходит и скелетная перегруппировка³.

Результаты и обсуждение

Ранее нами было изучено алкилирование двухатомных фенолов (пирокатехина и резорцина) и *пара*-крезола камфеном в присутствии алюминий-содержащих соединений, таких как фенолят алюминия и изопропилат алюминия^{4,5}. Показано, что при взаимодействии пирокатехина и камфена при 160-170 °С в присутствии органоалюминиевых соединений образуется с выходом до 75 % продукт О-алкилирования – моноэфир с изоборнилным строением терпенового заместителя (**1**) (схема 1). Алкилирование в ароматическое ядро пирокатехина в этих условиях не происходило.

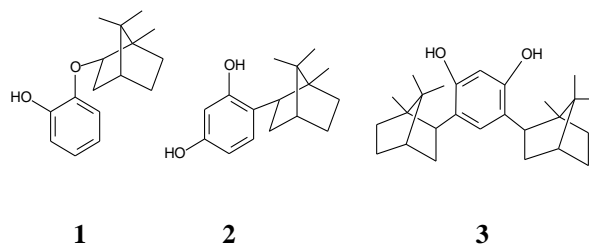
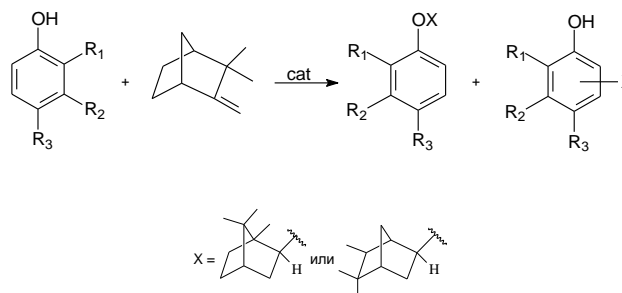


Схема 1

В случае взаимодействия резорцина с камфеном в тех же условия основными продуктами являются С алкилированные резорцины (**2**) и (**3**). Алкилирование *пара*-крезола камфеном под действием алкоксидов алюминия приводит к образованию как продуктов О-так и продуктов С-алкилирования с изоборнильным заместителем.

В представленной работе изучено алкилирование пирокатехина, резорцина и *пара*-крезола камфеном в присутствии различных гетерогенных кислотных катализаторов (глин, цеолитов и катионитов) (схема 2).

Использование в качестве катализатора монтмориллонита KSF для алкилирования пирокатехина и *пара*-крезола камфеном способствует образованию преимущественно продуктов с изокамфильным строением терпенового заместителя. Так, при взаимодействии пирокатехина с камфеном (мольное соотношение 1:1, 100 °С) основным продуктом является *пара*-изокамфил пирокатехин (**4**) с выходом до 51 %. Кроме того, выделены моно- (**5**) и диалкилированные (**6**) фенолы также содержащие изокамфильный алкильный заместитель с выходом 7



a) R₁=OH, R₂=R₃=H; b) R₁=R₃=H, R₂=OH; c) R₁=R₂=H, R₃=CH₃
cat = глина KSF; Цеолиты; Фибан К-1

Схема 2

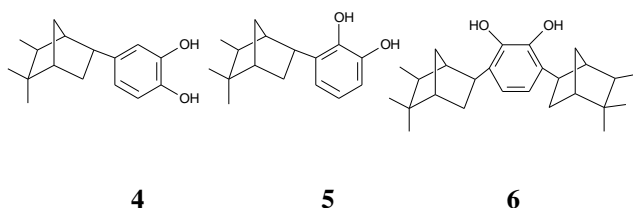


Схема 3

% и 11 % соответственно (схема 3).

При конденсации *пара*-крезола с камфеном в качестве основных продуктов получены соединения (8) и (10) с выходом 44 % и 25 % (схема 4). Использование в этом случае катализатора глины К-10 способствовало образованию 2-изоборнил-4-метилфенола (9) (53 %) и 2-изокамфил-4-метилфенола (8) (41 %).

В присутствии сульфокислотного катионита Фибан К-1 алкилирование пирокатехина и *пара*-крезола камфеном протекает с высокой селективностью образования моноэфира соответствующего фенола с изоборнильным строением терпенового заместителя (1) (99 %) и (7) (98 %) (схема 1, 4). Однако, алкилирование резорцина камфеном в хлористом метиле (40 °С) с использованием того же катализатора – фибан К-1 – приводит к продуктам С-алкилирования (2) и (3) с выходом 32 % и 50 %, при полном отсутствии продуктов О-алкилирования. Повышение температуры реакционной смеси до 100 °С способствует образованию в равных количествах соединений (2) и (3) с выходом 43 % и 43 %.

При алкилировании *пара*-крезола избытком камфена в присутствии цеолит Ц-10 или Ц-100 выделен преимущественно изоборниловый эфир *пара*-крезола (7) с выходом 71-86 %.

Таким образом на основании экспериментальных данных показано, что исследуемые катализаторы

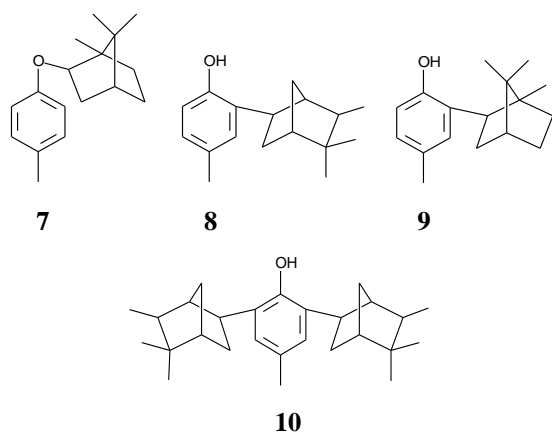


Схема 4

являются селективными для получения О- или С-алкилированных фенолов с различным строением терпенового заместителя.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записаны на приборе «Bruker Avance II 300» (рабочая частота 300 МГц и 75 МГц соответственно) в дейтерохлороформе. В качестве внутреннего стандарта использовали сигналы хлороформа (δH 7.21 м.д., δC 76.90 м.д.). Контроль чистоты исходных веществ и анализ продуктов реакции осуществляли методом ГЖХ на хроматографе Shimadzu GC-2010AF с использованием капиллярной колонки HP-1 (60м×0.25мм×0.25мкм, температурный режим 100-240 °С, нагрев 6 °С в минуту). Детектор пламенно-ионизационный, газ-носитель – гелий.

Контроль за ходом реакций осуществляли с помощью ТСХ на пластинках «Sorbfil», используя системы растворителей петролейный эфир: диэтиловый эфир с увеличением доли последнего. Для обнаружения веществ пластинки обрабатывали раствором KMnO_4 , а также раствором ванилина с последующим нагреванием до 100-150 °С. Для колоночной хроматографии использовали Silica gel 60 (70-230μ).

В синтезах применяли монтмориллонит KSF производства Acros Organics, катализатор Фибан К-1, предоставленный Институтом физико-органической химии НАН Беларуси.

Работа выполнена при поддержке Российской академии наук (фундаментальные исследования, выполняемые по программе Президиума РАН «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов», проект № 09-П-3-1010).

Библиографический список

- Хейфиц Л.А., Аульченко И.С. *Химия и технология душистых веществ и эфирных масел*. Москва: издательство, 1968. 142 с.
- Чукичева И.Ю., Кучин А.В. // *Российский химический журнал*. 2004. Т. XLVIII. № 3. С. 21.
- Чукичева И.Ю., Спирихин Л.В., Кучин А.В. // *Журнал Органической Химии*. 2008. Т. 44. № 1. С.69.
- Chukicheva I.Yu., Timusheva I.V., Spirikhin L.V., Kutchin A.V. // *Chemistry of Natural Compounds*. 2007. Vol. 43. No. 3. P.245.
- Чукичева И.Ю., Федорова И.В., Шумова О.А., Кучин А.В. // *Химия растительного сырья*. 2010. № 4. С. 63.